

ATTACHMENT

AP20 Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2006

International Application No. <b>10/573596</b> PCT/FR2004/002362	International Filing Date September 17, 2004	Attorney Docket No. 612.46069X00
--	---	-------------------------------------

1. International Publication No. WO 2005/031114 \*\*\*A1
2. PCT/IB/308;
3. PCT/IB304;
4. PCT/RO/105
5. PCT/IB/311
6. PCT/ISA/210
7. PCT/ISA/202
8. PCT/RO/125
9. PCT/IB/301
10. PCT/RO/101
11. PCT/ISA/220
12. PCT/ISA/237

AP20 Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2006

1

## LAITIER DE CIMENTATION DE PUITS PETROLIER

5 L'invention concerne de nouvelles formulations de laitiers de cimentation présentant simultanément de hautes propriétés mécaniques et une très bonne stabilité chimique quel que soit l'environnement chimique dans lequel ils sont mis en place. En particulier, ces laitiers peuvent être utilisés pour des opérations de cimentation dans des puits d'exploration ou  
10 d'exploitation de gisements souterrains, tels des réservoirs d'hydrocarbures ou géothermiques.

Les cimentations de puits sont des opérations complexes dont les buts sont multiples : assurer mécaniquement le maintien des tubages dans la formation géologique, isoler une couche productrice des couches adjacentes,  
15 protéger les tubages contre la corrosion due aux fluides qui pourraient être contenus dans les couches traversées. Ainsi, les gaines de ciment doivent donc présenter de bonnes résistances mécaniques et une faible perméabilité aux fluides et aux gaz qui peuvent être contenus dans les formations.

20

Pour garantir la production d'hydrocarbures tout au long de l'exploitation du champ et pour des aspects de protection de l'environnement, il est primordial de disposer de matériaux de cimentation ayant une très faible perméabilité, d'excellentes propriétés mécaniques et une résistance chimique à  
25 très long terme. Des matériaux de cimentation possédant toutes ses qualités simultanément garantiraient la sécurité du confinement des fluides et donc contribueraient à la protection de l'environnement.

Pour répondre aux objectifs de durabilité, la mise en œuvre d'un matériau ayant une très faible perméabilité semble judicieuse. En effet, dans ce cas, la faible porosité et les faibles valeurs de perméabilité qui en découlent limitent la pénétration des espèces agressives dans la matrice.

5        On connaît des formulations de matériaux de cimentation qui conduisent à ces très bonnes propriétés mécaniques et de durabilité, par exemple décrits dans le document EP-950034. Cependant, cette condition n'est pas suffisante pour obtenir un matériau de cimentation de très haute durabilité, notamment dans des environnements agressifs, et en particulier  
10    pour des milieux extérieurs acides, par exemple dans des réservoirs à haute teneur en H<sub>2</sub>S, ou destinés à la séquestration de CO<sub>2</sub>.

Ainsi, la présente invention concerne un ciment à hautes performances comportant:

15        - un ciment alumineux dont la teneur en alumine est au moins supérieure à 30%,

          - une microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 20 µm dont le pourcentage est inférieure à 35% en masse par rapport au poids de ciment,

          - des particules minérales de granulométrie comprise entre 0,5 et  
20    500 µm dont le pourcentage est inférieur à 35% en masse par rapport au ciment, le pourcentage de ces particules restant inférieur au pourcentage de ladite microsilice,

          - un agent polymère hydrosoluble de fluidification dont le pourcentage est compris entre 0,2 et 3% par rapport au poids de ciment,

25        - un agent retardateur pour contrôler le temps de prise du laitier,

          - de l'eau en quantité au plus égale à 40% par rapport au ciment.

Le polymère hydrosoluble peut être un polynaphtalène sulfonate et/ou un polycarboxylate de polyoxyéthylène.

La teneur en eau peut être inférieure à 30%, et en particulier égale à 27%.

Le laitier peut comporter en outre une quantité, en solution aqueuse, d'au moins un polymère associatif à motifs hydrophiles Hy et à motifs Hb  
5 hydrophobes contenant des groupements alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30.

Le polymère associatif peut avoir une masse moléculaire comprise entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^6$  daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.

Selon l'invention, le laitier peut comporter (par rapport au poids de  
10 ciment):

- 24% de microsilice,
- 20% de particules minérales,
- 0,5% de polymère fluidifiant.

Le laitier peut comporter 0,5% de polymère associatif.

15 L'invention concerne également une utilisation du laitier décrit ci-dessus, pour cimenter un puits en ambiance acide.

La demanderesse a mis en évidence que le laitier de ciment doit résulter de la combinaison de composants minéraux chimiquement stables une fois  
20 placés au contact de milieux extérieurs agressifs.

Pour cela, l'invention préconise d'utiliser des ciments d'aluminates de calcium qui présentent une excellente tenue aux milieux agressifs (notamment à des pH très faibles) car ils ne libèrent pas de portlandite lors de son hydratation. De plus, les hydrates formés, hexahydraté d'aluminate tricalcique  
25 et gibbsite, sont chimiquement plus résistants, dans les conditions de température observées dans des puits pétroliers, que les silicates de calcium hydratés résultants des ciments Portland.

Les produits de réactions d'hydratation des ciments alumineux sont de natures différentes suivant la température à laquelle elles se déroulent. Ainsi,

pour des températures inférieures à 50°C, l'hydrate d'aluminate monocalcique ( $\text{CAH}_{10}$ ), l'hydrate d'aluminate dicalcique ( $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) et la gibbsite ( $\text{AH}_3$ ) sont les principales phases hydratées formées. Or, l'hydrate d'aluminate monocalcique et l'hydrate d'aluminate dicalcique sont deux composés métastables. Avec le  
5 temps, ces deux composés chimiques vont se transformer en hexahydrate d'aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) qui est le composé thermodynamiquement stable dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Cette transformation chimique s'accompagne d'une augmentation de la porosité et donc d'une baisse de la résistance mécanique. Ce phénomène constitue l'un des inconvénients majeurs  
10 des ciments alumineux. Toutefois, on a mis en évidence que ce phénomène de transformation de phase n'est pas un problème pour la mise en œuvre de laitiers de ciment alumineux dans des puits pétroliers. En effet, pour des températures supérieures à 50°C qui sont habituelles dans les puits pétroliers, l'hydrate formé est l'hexahydrate d'aluminate tricalcique qui est le composé  
15 stable: il n'y a pas dans ce cas de chute de la résistance mécanique.

En outre, les hydrates formés précipitent dans l'ensemble de la porosité du matériau, et non pas à la surface des grains comme c'est le cas pour le ciment Portland. Ainsi, la porosité des matériaux obtenus avec des ciments aluminate de calcium s'en trouve diminuée, ce qui va dans le sens de  
20 l'amélioration de la résistance mécanique et de la durabilité.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples et essais décrits plus loin, nullement limitatifs, et illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles:

25 - la figure 1 montre les courbes rhéologiques des formulations exemplifiées,

- les figures 2a et 2b montrent les courbes de filtration à température ambiante et à 80°C de la formulation BELA-Ternal,

- la figure 3 montre la fonction de la concentration du retardateur sur le temps de prise de la formulation BELA-Ternal,

- la figure 4 montre l'évolution de la résistance à la compression d'un matériau exemplifié en fonction du temps.

5 Dans les exemples de formulations de laitier selon l'invention, les ciments alumineux utilisés dans cette invention sont les suivants : Secar 51 et Ternal fabriqués par la société Lafarge Aluminates (France).

Les compositions en oxydes du Ternal et du Secar 51 sont données dans le tableau 1.

10 **Tableau 1 : Composition en oxydes des ciments d'aluminates de calcium**

		Ternal	Secar 51
<i>Composition en oxydes</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	39.3	52.0
	CaO	35.4	36.7
	$\text{SiO}_2$	4.0	4.3
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	14.6	1.3

(en pourcentage par rapport au poids total)

Les diamètres moyens des ciments alumineux utilisés sont les suivants :

15 - Secar 51 : D50 = 19  $\mu\text{m}$  (Dmini=0,4  $\mu\text{m}$ , Dmaxi=160  $\mu\text{m}$ ) - Surface spécifique = 2,3 m<sup>2</sup>/g

- Ternal : D50 = 21  $\mu\text{m}$  (Dmini=0,4  $\mu\text{m}$ , Dmaxi=182  $\mu\text{m}$ ) - Surface spécifique = 2,38 m<sup>2</sup>/g

La valeur D50 représente la taille de particule en dessous de laquelle 20 50% des particules ont une dimension inférieure à cette valeur D50.

On a optimisé la compacité des matériaux de cimentation à base de ciments alumineux en combinant les composants suivants :

- un ciment alumineux de type Ternal ou Secar 51 dont la teneur en alumine est au moins supérieure à 30%;

- une microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 30  $\mu\text{m}$  (surface spécifique BET de 18  $\text{m}^2/\text{g}$ ), dont le pourcentage dans la composition selon l'invention est compris entre 15 et 35% en masse par rapport au ciment;

5 - un ajout de particules minérales de granulométrie comprise entre 1 et 400  $\mu\text{m}$  ( $D_{50}=42 \mu\text{m}$  - Surface spécifique = 0,46  $\text{m}^2/\text{g}$ ) dont le pourcentage dans la formulation est compris entre 10 et 35% en masse par rapport au ciment, avec la condition supplémentaire que ce pourcentage reste inférieur au pourcentage de microsilice de façon à respecter l'optimisation de compaction;

10 - un agent polymère hydrosoluble pour fluidifier le coulis. Le pourcentage de fluidifiant est compris entre 0,2 et 3,0% par rapport au ciment alumineux. Le polymère hydrosoluble peut être soit un polynaphtalène sulfonate, soit un polycarboxylate de polyoxyéthylène;

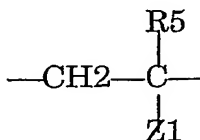
- un agent retardateur pour contrôler la prise pour des températures supérieures à 30°C.

15 - de l'eau en quantité au plus égale à 40% par rapport au poids de ciment, et de préférence inférieure à 30%, en particulier égale à 27%.

La formulation peut, en outre, contenir des polymères associatifs pour contrôler les éventuels problèmes de stabilité du coulis (c'est à dire empêcher le phénomène de sédimentation des particules minérales: ciments, silice,...).

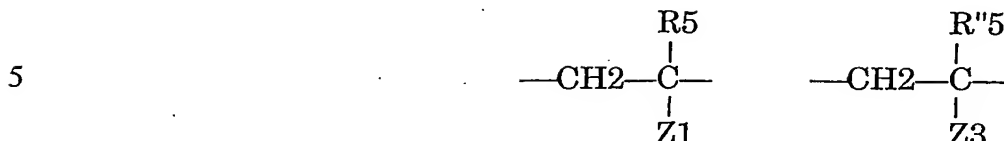
20 Ces polymères associatifs peuvent être un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, les motifs hydrophobes (Hb) contenant des groupement alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30, le polymère ayant la structure suivante : —(Hb)—(Hy)—avec une répartition statistique avec :

25 - Hy est de la forme :



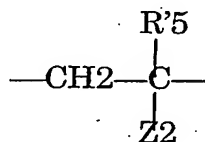
où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3 ou CONHR"1, R"1 est CH3 ;

ou de la forme :



où R5 est H ou CH3, et Z1 est CONH2 ou CONHR"1, R"1 est CH3 et où R"5 est H ou CH3, et Z3 est COOH ou CONHR1SO3 où R1 est C3H8, ou C6H5 ;

- Hb est de la forme



où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, COOR'1, CONR1R'1 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30, et R'1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

Selon une variante, le polymère peut avoir une masse moléculaire comprise entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^6$  daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.

Le polymère associatif peut être choisi dans le groupe constitué par :

- HMPAM1 : où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=CH3, Z2 est COOR'1 avec R'1=C9H19,

- HMPAM2: où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H, Z2 est CONR'1R'1 avec R'1=C6H13,

- HMPAM3: où R5 est H et Z1 est CONH2, R"5=H, Z3 est COOH ou CONHR1SO3, où R1 est C3H8 (AMPS), R'5=H, Z2 est CONR'1R'1 avec R'1=C6H13,

- S1: où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H et Z2 est C6H4SO3H,

5 - HB1 : où R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1=C4H9.

En particulier, le polymère dénommé HMPAM1, ou HMPAM2, ou HMPAM3, peut avoir une masse moléculaire comprise entre  $5 \cdot 10^5$  et  $2 \cdot 10^6$  daltons et un taux d'hydrophobe (Hb) compris entre 0,5 et 3%.

10 Le polymère S1, copolymère acrylamide (Hy)/styrène sulfonate (Hb) ramifié ou non, selon la description ci-dessus peut avoir un rapport molaire d'environ 50/50 et une masse molaire comprise entre  $5 \cdot 10^5$  et  $5 \cdot 10^6$  daltons. Dans le cas où il est ramifié, il sera dénommé S2. Le ramifiant utilisé dans ce cas peut être le N, N' méthylène bis acrylamide MBA.

15 Le polymère HB1, copolymère acrylate (Hy)/butyl acrylate (Hb), avec R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1 en C4, peut comprendre environ 80% de motifs acrylates, et avoir une masse moléculaire comprise entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^4$  daltons.

20 Les différentes formulations suivantes ont été testées:

- BELA-Portland G:

- Ciment Portland G : 100

- Fumée de silice : 24

- Sable broyé : 20

25 - Fluidifiant : 0,5 g en masse sèche

- BELA-Secar 51:

- Ciment Secar 51 : 100

- Fumée de silice : 24

- Sable broyé : 20

- Fluidifiant : 0,5 g en masse sèche
- Polymère associatif : 0,5 g en masse sèche
- BELA-Ternal:
- Ciment Ternal : 100
- Fumée de silice : 24
- Sable broyé : 20
- Fluidifiant : 0,5 g en masse sèche

### **Essai 1: Dispersion**

10 La dispersion est évaluée en mesurant la masse volumique de différentes tranches d'une éprouvette cylindrique de 20 centimètres de hauteur.

a) Formulation BELA-Secar 51 sans polymère associatif (en gramme)

15 La masse volumique d'une tranche de l'échantillon prise dans le haut du cylindre est de 2,0 g/cm<sup>3</sup>, alors qu'une tranche prise en bas de l'éprouvette a une masse volumique de 2,4 g/cm<sup>3</sup>.

b) Formulation BELA-Secar 51 (avec polymère associatif)

20 La masse volumique d'une tranche de l'échantillon prise dans le haut du cylindre est de 2,25 g/cm<sup>3</sup>, alors qu'une tranche prise en bas de l'éprouvette a une masse volumique de 2,23 g/cm<sup>3</sup>.

Le polymère associatif est efficace même en faible quantité, pour ce qui est du contrôle de la dispersion des solides dans le laitier.

La concentration en polymère associatif est ajustée en fonction des proportions respectives des différents composés minéraux de la formulation.

25

### **Essai 2: Propriétés rhéologiques :**

La figure 1 montre les trois courbes rhéologiques pour les trois formulations en exemple, avec le taux de cisaillement (en s<sup>-1</sup>) en abscisse et la contrainte de cisaillement (en Pascal) en ordonnée.

Les mesures ont été faites dans un viscosimètre à cylindres coaxiaux rainurés, de type Haake.

Les paramètres rhéologiques des ciments hautes performances à base de ciment Portland (classe G) et de ciments alumineux (Secar 51 et Ternal) sont  
5 donnés dans le tableau ci-dessous :

	Viscosité (mPa·s <sup>-1</sup> )	Seuil d'écoulement (Pa)
BELA-Portland Classe G	343	3,6
BELA-Secar 51	148	0
BELA-Ternal	168	0

### **Essai 3 : Propriétés de filtration :**

10 Les figures 2a et 2b donnent respectivement le filtrat (ordonnée en millilitre) en fonction du temps (en seconde en abscisse), pour une température de 20°C et pour une température de 80°C, dans le cas d'une formulation BELA-Ternal dont le polymère fluidifiant est polynaphtalene sulfonate (par exemple de HANDY Chemical - Canada).

15 Les mesures ont été faites en filtration statique dans une cellule HP/HT de type Baroid.

On constate que le filtrat à 30 minutes pour un BELA-Ternal à température ambiante est égal à 2,75 ml, et est égal à 53 ml à 80°C.

En comparaison, le filtrat à 30 minutes pour un BELA-Portland G à  
20 température ambiante est égal à 12,5 ml, avec le même polymère fluidifiant.

### **Essai 4 : Temps de pompabilité :**

Les mesures ont été faites dans un Consistomètre de type Chandler (Modèle 8240).

Les temps de pompabilité des différentes formulations à température et pression ambiantes, ainsi qu'à 80°C et 180 bar sont donnés dans le tableau suivant :

T(°C) et P(Bar)		BELA-Classe G	BELA-Secar 51	BELA-Ternal
20	5	25h	26h17	12h33
80	180	1h50	49 min	49 min

5

Il est possible de retarder la prise des ciments alumineux, notamment lorsque la température est élevée (80°C). Pour cela, on utilise un additif retardateur, par exemple le retardateur AL810 produit par Chryso SA (France). En ajustant la concentration en AL810 dans le coulis de ciment, il est possible de régler le temps de prise à 80°C entre 49 minutes et 4h30.

10

La figure 3 montre la courbe du temps de pompabilité (ordonnée en minute) en fonction de la concentration en retardateur (en pourcent par rapport au ciment, en abscisse).

#### 15 **Essai 5 : Propriétés mécaniques :**

Les essais ont été faits sur un banc de compression conventionnel.

La résistance à la compression pour un BELA-Classe G pris à pression et température ambiantes est comprise entre 90 et 110 MPa.

La résistance à la compression pour un BELA-Secar 51 pris à pression et température ambiantes est comprise entre 100 et 130 MPa.

20

La résistance à la compression pour un BELA-Ternal pris à pression et température ambiantes est comprise entre 90 et 110 MPa.

On constate que les ciments alumineux formés à partir des formulations selon l'invention permettent d'obtenir des matériaux de forte résistance mécanique.

25

La figure 4 montre l'évolution en fonction du temps (en jours) de la résistance à la compression (en MPa) d'un échantillon de ciment en BELA-Ternal, à 20°C (courbe A) et à 80°C (courbe B).

On constate que le BELA-Ternal qui vieillit en température ne présente pas de baisse de résistance à la compression.

#### **Essai 6 : Résistance aux milieux acides :**

Les BELA-Ternal et BELA-Secar51 présentent une bonne durabilité au contact de fluides agressifs. Après un vieillissement de 28 jours dans une solution acide à pH 1, la résistance à la compression d'un échantillon de BELA-Ternal est de 95 MPa, alors que la résistance à la compression d'un échantillon de BELA-Ternal plongé dans de l'eau pendant la même durée est de 98 MPa. La baisse de résistance mécanique n'est donc que de 3% pour ce matériau lorsqu'il vieillit dans un fluide acide.

La résistance à la compression d'un ciment classique Ternal à 28 jours vieilli dans une solution acide à pH=1 est de 67 MPa, alors qu'elle est égale à 100 MPa pour le même ciment vieilli dans l'eau. La perte de résistance mécanique pour ce ciment au contact d'un fluide agressif est de plus de 30%.

Le module élastique d'un BELA-Ternal vieilli pendant 70 jours dans une solution acide de pH=1 décroît de 15 à 20% par rapport au même matériau vieilli en milieu non agressif. Le module élastique d'un BELA-Portland vieilli pendant 70 jours dans une solution acide de pH=1 décroît de 30% par rapport au même matériau vieilli dans l'eau.

Il est donc clair que les formulations selon l'invention de types BELA-Ternal et BELA-Secar51 permettent d'améliorer la durabilité des matériaux de cimentation, notamment en milieu acide.

D'autre part, l'optimisation de la compacité combinée avec une diminution de la porosité conduisent à une résistance améliorée de la durabilité du matériau compte tenu de la bonne résistance aux agents  
5 agressifs des ciments alumineux et de la faible pénétration de ces agents due à une perméabilité faible.

## REVENDICATIONS

## 1) Laitier de cimentation comportant:

- 5           - un ciment alumineux dont la teneur en alumine est au moins supérieure à 30%,  
          - une microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 20  $\mu\text{m}$  dont le pourcentage est inférieure à 35% en masse par rapport au poids de ciment,  
          - des particules minérales de granulométrie comprise entre 0,5 et  
10 500  $\mu\text{m}$  dont le pourcentage est inférieur à 35% en masse par rapport au ciment, le pourcentage de ces particules restant inférieur au pourcentage de ladite microsilice,  
          - un agent polymère hydrosoluble de fluidification dont le pourcentage est compris entre 0,2 et 3% par rapport au poids de ciment,  
15           - un agent retardateur pour contrôler le temps de prise du laitier,  
          - de l'eau en quantité au plus égale à 40% par rapport au ciment.

2) Laitier selon la revendication 1, dans lequel le polymère hydrosoluble est un polynaphtalène sulfonate et/ou un polycarboxylate de polyoxyéthylène.

20

3) Laitier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en eau est inférieure à 30%, et en particulier égale à 27%.

25 4) Laitier selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre une quantité, en solution aqueuse, d'au moins un polymère associatif à motifs hydrophiles Hy et à motifs Hb hydrophobes contenant des groupements alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30.

5) Laitier selon la revendication 4, dans lequel ledit polymère a une masse moléculaire comprise entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^6$  daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.

6) Laitier selon l'une des revendications précédentes, comportant (par rapport au poids de ciment):

- 24% de microsilice,
- 20% de particules minérales,
- 0,5% de polymère fluidifiant.

7) Laitier selon l'une des revendications 4 à 6, comportant 0,5% de polymère associatif.

8) Utilisation du laitier selon l'une des revendications précédentes, pour cimenter un puits en ambiance acide.

1/2

FIG.1

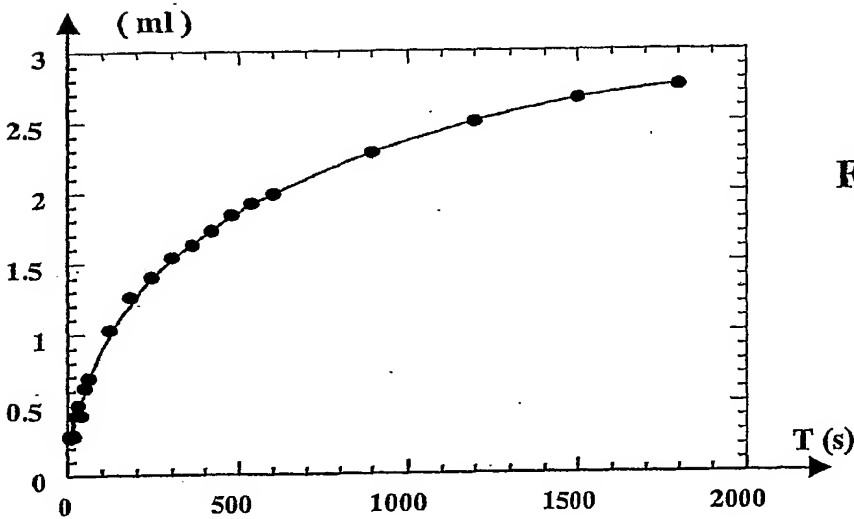
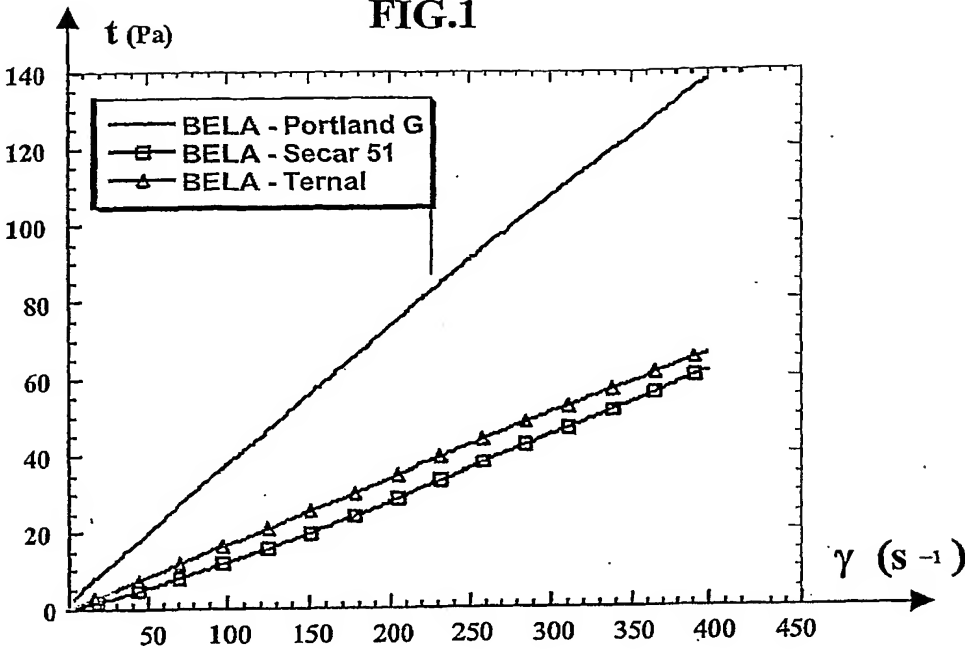


FIG.2A

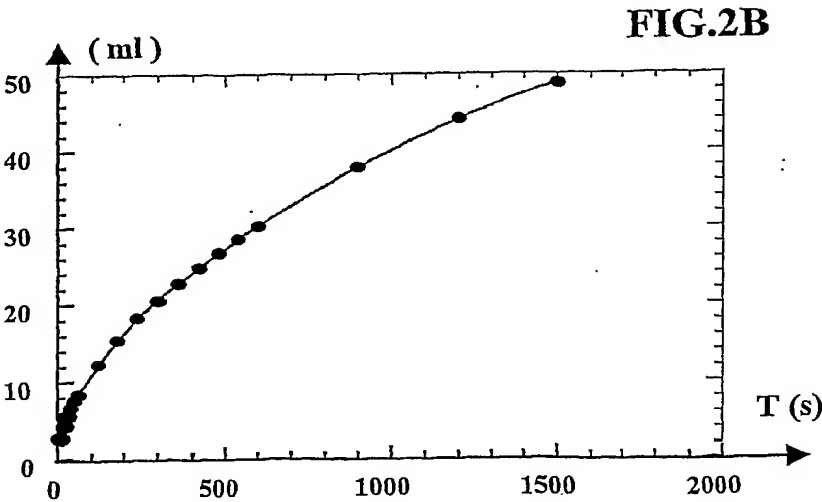


FIG.2B

2/2

FIG.3

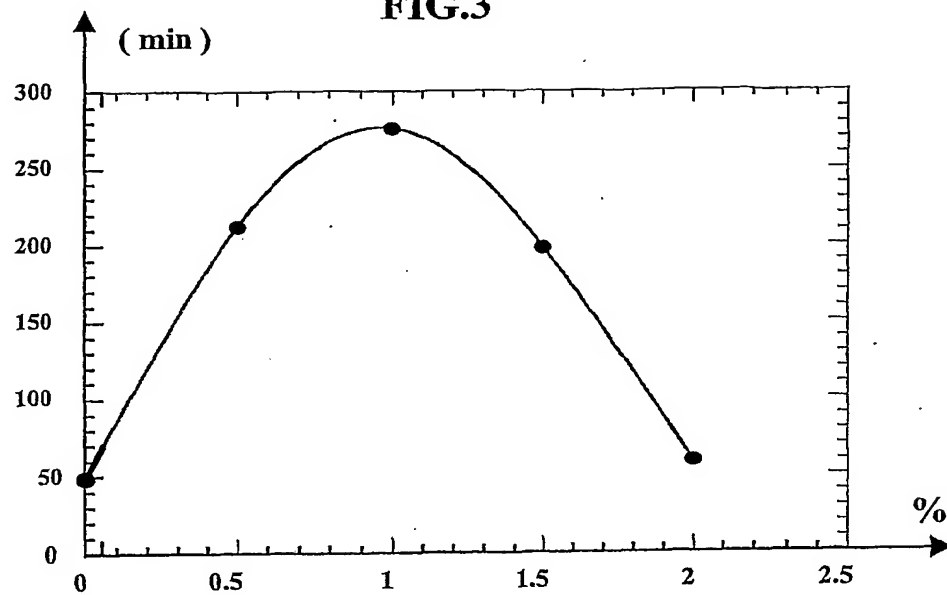
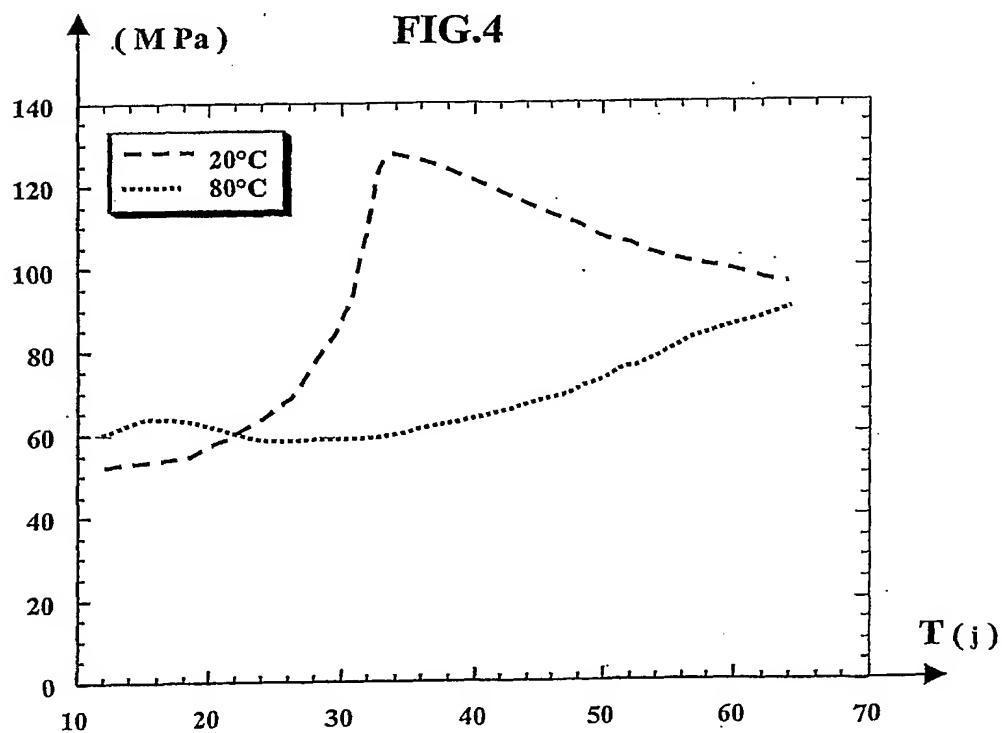


FIG.4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 E21B33/14 C04B28/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/23046 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;BOUYGUES SA (FR); NOIK CHRISTINE (FR); RI) 14 May 1999 (1999-05-14) claims; example 4	1-8
Y	DD 152 776 A (MAGYAR SZENHIDROGENIPARI) 9 December 1981 (1981-12-09) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2005

Date of mailing of the international search report

02/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002362

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9923046	A	14-05-1999	FR	2770517 A1		07-05-1999
			CA	2276714 A1		14-05-1999
			DE	69804198 D1		18-04-2002
			DE	69804198 T2		02-10-2002
			DK	950034 T3		10-06-2002
			EP	0950034 A1		20-10-1999
			WO	9923046 A1		14-05-1999
			NO	993132 A		30-08-1999
			US	6332920 B1		25-12-2001
DD 152776	A	09-12-1981	HU	180491 B		28-03-1983
			DD	152776 A1		09-12-1981

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002362

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 E21B33/14 C04B28/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C04B E21B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 99/23046 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;BOUYGUES SA (FR); NOIK CHRISTINE (FR); RI) 14 mai 1999 (1999-05-14) revendications; exemple 4	1-8
Y	DD 152 776 A (MAGYAR SZENHIDROGENIPARI) 9 décembre 1981 (1981-12-09) le document en entier	1-8

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pollio, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002362

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9923046	A	14-05-1999	FR 2770517 A1	07-05-1999
			CA 2276714 A1	14-05-1999
			DE 69804198 D1	18-04-2002
			DE 69804198 T2	02-10-2002
			DK 950034 T3	10-06-2002
			EP 0950034 A1	20-10-1999
			WO 9923046 A1	14-05-1999
			NO 993132 A	30-08-1999
			US 6332920 B1	25-12-2001
DD 152776	A	09-12-1981	HU 180491 B	28-03-1983
			DD 152776 A1	09-12-1981